

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/035642 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 275/00,  
285/00, 265/04, C09D 151/00, C08F 220/18, B01J 13/00,  
C09D 133/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003419

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Oktober 2003 (13.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 47 847.3 14. Oktober 2002 (14.10.2002) DE  
103 36 770.5 8. August 2003 (08.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BOLLIG & KEMPER GMBH & CO. KG  
[DE/DE]; Vitalisstr. 114, 50827 Köln (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Horst  
[DE/DE]; Anemonenweg 20, 51069 Köln (DE).

(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Brandenburg, Dunkel-  
berg & Franke, Partnerschaft Patentanwälte, Düsseldorf  
Landstrasse 249-251, 47259 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOSPHONIC ACID-MODIFIED MICROGEL DISPERSION

(54) Bezeichnung: PHOSPHONSÄUREMODIFIZIERTE MIKROGELDISPERSION

(57) Abstract: The invention relates to an emulsifier-free microgel, which is dispersed in the aqueous phase and which can be obtained by producing a polyacrylate (A) in the presence of at least one compound (B) containing a phosphonic acid group. The polyacrylate (A) comprises at least one hydroxyl group and at least one carboxyl group. The reaction mixture originating from step a) is cross-linked in the aqueous phase with an aminoplast resin (C). Afterwards, the reaction mixture originating from step b) is emulsion polymerized with at least one monomer compound (D) that contains at least one radically polymerizable double bond.

(57) Zusammenfassung: Emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch Herstellung eines Polyacrylats (A) in Gegenwart mindestens einer eine Phosphonsäuregruppe aufweisenden Verbindung (B), wobei das Polyacrylat (A) mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist; Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C); anschließende Emulsionspolymerisation der aus Schritt b) stammenden Reaktionsmischung mit mindestens einer Monomerverbindung (D), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035642 A1

## „Phosphonsäuremodifizierte Mikrogeldispersion“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mikrogel sowie dessen Verwendung in einer Mehrschichtlackierung, insbesondere bei der Serienlackierung von Automobilrohkarosserien.

Für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien wird im allgemeinen eine Mehrschichtlackierung aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau) verwendet, wobei diese vier Schichten nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen werden:

Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits einen ausreichenden Decklackstand gewährleistet, d.h. die raue Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet und kleinere Unebenheiten ausfüllt. Die zur Herstellung dieser Füllerschicht verwendeten Lacke enthalten neben Bindemitteln auch Pigmente. Dabei hat die Benetzbarkeit der verwendeten Pigmente einen Einfluss auf den Decklackstand der gesamten Mehrschichtlackierung und auch auf den Glanz der Füllerschicht, wie er von einigen Automobilherstellern gefordert wird. Die Füllerschicht wird größtenteils durch Applikation mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wässrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken aufgetragen

wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.).

Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

5

An einen in dieser Mehrschichtlackierung einsetzbaren wasserverdünnbaren Basislack bzw. einer daraus hergestellten Basislackschicht werden neben der farbgebenden Eigenschaft noch weitere, wesentliche Anforderungen gestellt:

10

Zum einen muss die Basislackschicht in ausgehärtetem Zustand zu einer optimalen Ausrichtung der als Effektpigmente verwendeten Aluminiumflakes führen. Diese unter dem Begriff „Flip/Flop-Effekt“ bekannte Eigenschaft ist für jede Metalllackierung von entscheidender Bedeutung. Ein besonders guter „Flip/Flop-Effekt“ wird dann erreicht, wenn die plättchenförmigen Effektpigmente möglichst gleichmäßig in einem flachen Winkel zur Lackschicht ausgerichtet sind.

15

20

Darüber hinaus muss die Basislackschicht eine genau definierte Haftung zu den unter und über ihr befindlichen Lackschichten aufweisen. Damit hat der Basislack den entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der resultierenden Mehrschichtlackierung von Automobilserienkarosserien. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Steinschlagbeständigkeit ein sogenanntes „k.o.-Kriterium“ ist, d.h. dass nur solche Mehrschichtlackierungen im Produktionsbetrieb eingesetzt werden dürfen, die zuvor den Steinschlagtest nach VDA bestanden haben. Dieser Test ist dann bestanden, wenn die fertige Mehrschichtlackierung bei einer genau definierten mechanischen Belastung Abplatzungen aufweist, die eine bestimmte Fläche nicht überschreiten und die auf eine Abtrennung der Basislackschicht von der darunter befindlichen Füllerschicht zurückzuführen sind. Folglich muss die Haftung der Basislackschicht so eingestellt werden, dass sie einerseits hoch genug ist, damit sich die Klarlackschicht nicht von ihr löst, dennoch aber so niedrig ist, um die Füllerschicht bei Steinschlag nicht mitzureißen, was ansonsten zu erheblichen Korrosionsschäden an der Automobilkarosserie führen würde.

25

30

Zum anderen muss der Basislack eine gute Verarbeitbarkeit aufweisen. Dass bedeutet, dass möglichst in einem Spritzauftrag eine so hohe Schichtdicke erzielt werden kann, dass eine ausreichende Farbdeckung sichergestellt ist. Werden für den stark deckenden Farbton Schwarz lediglich 17 µm Dicke der Basislackschicht für eine ausreichende Farbdeckung benötigt, so sind es für den weniger deckenden Farbton Weiß mindestens 45 µm. Eine solche Schichtdicke mit einem Spritzvorgang aufzutragen ist immer noch ein erhebliches Problem, da die rheologischen Eigenschaften des wasserverdünnbaren Basislacks entsprechend vorhanden sein müssen.

35

Bei Basislacken mit Metalleffektpigmenten ist die zuvor beschriebene Problematik, d.h. bei einer üblichen Schichtdicke von etwa 18 µm eine ausreichende Standsicherheit zu

gewährleisten, besonders deutlich. Ein in diesem Zusammenhang besonders kritischer Farbton ist Silbermetallic.

5 Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, dass der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, dass er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, dass er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Je höher die Schichtdicke sein soll, um so größer ist das Problem, diese widersprüchlichen Eigenschaften zu vereinigen.  
10 Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

Diese grundsätzliche Problematik ist wohl auch der Grund, warum eine Vielzahl von Druckschriften sich mit speziell abgestimmten Bindemittelsystemen oder auch mit speziellen Additiven für wasserverdünnbare Basislacke beschäftigt.

15 Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schweißwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.  
20

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

25 Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind in wässriger Dispersion vorliegende vernetzte Polymermikroteilchen oder auch kurz „Mikrogele“ genannt.

Der Zusatz von Mikrogele bewirkt nicht nur eine Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, sondern hat auch einen erheblichen Einfluss auf die Standsicherheit des aufzutragenden Lacks, der Ausrichtung der Effektpigmente und die Haftung des Basislacks auf der darunter befindlichen Füllerschicht und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der Mehrschichtlackierung. Allerdings ist festzustellen, dass durch den Zusatz von Mikrogele nicht alle der zuvor genannten Eigenschaften positiv beeinflusst werden:  
30

35 Besondere Mikrogele sind aus der EP 0 030 439 B1 und der EP 0 242 235 A1 bekannt. Die dort als vorteilhaft auch für Metallic-Lackierungen beschriebene wässrige Mikrogele-Dispersionen sind jedoch keine vollständig vernetzten Mikrogele sondern gehören zu den sogenannten „Core/Shell“- oder auch als „Kern/Schale“- bezeichneten Mikrogele.

Unter dem Begriff „Core/Shell-Struktur“ wird verstanden, dass das Polymerteilchen im wesentlichen aus zwei verschiedenen Bereichen aufgebaut ist: Der innere Bereich (Core) wird von einem äußeren Bereich (Shell) umgeben, wobei diese Bereiche eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben und daraus resultierend auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

Der Kern dieses Mikrogels ist erhältlich aus einer Mischung, die neben monofunktionellen Monomeren auch difunktionelle Monomere enthält. Die Vernetzung erfolgt unter Verwendung eines Emulgators. Anschließend wird dieses so vernetzte Mikroteilchen gemäß der EP 0 030 439 B1 mit einer Schicht aus nicht vernetztem Acrylpolymer überzogen und gefropft. Entsprechend der EP 0 242 235 A1 wird das vernetzte Mikroteilchen mit einer Schicht aus polymerisierbaren aromatischen Verbindungen überzogen.

Ferner ist in der EP 0 030 439 B1 beschrieben, die in wässriger Dispersion vorliegenden Mikrogele in eine nicht wässrige Phase zu überführen und für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen zu verwenden.

Aus der EP 0 038 127 B1, EP 0 029 637 A1 und der GB 2 159 161 A sind Mikrogele bekannt, die erhältlich sind durch Polymerisation geeigneter Monomere in Gegenwart eines Emulgators, beispielsweise N,N-Bis(hydroxyethyl)taurin.

Unter dem Begriff „Emulgator“ sind solche Verbindungen zu verstehen, die sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Rest aufweisen. Emulgatoren bewirken eine Stabilisierung von Emulsionen, d.h. von dispersen Systemen von zwei nicht- oder nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten oder Phasen, von denen die eine in der anderen fein zerteilt ist. Eine weitergehende Definition solcher Verbindungen wird z.B. in „Römpps Chemie Lexikon“ (Bd. 2, 8. Auflage, 1981, S. 1126-1127) gegeben. Generell unterscheidet man zwischen ionischen, nicht-ionischen und amphoteren Emulgatoren. Für farbgebende Beschichtungszusammensetzungen werden Emulgatoren verwendet, die als hydrophilen Rest eine von Sulfonsäure stammende Gruppe und als hydrophoben Rest einen längerkettigen Fettalkylrest aufweisen.

Ein wesentlicher Nachteil der unter Verwendung eines Emulgators hergestellten Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogel, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen enthaltenen Emulgators nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf deren Verwendung in wasserverdünnbaren Basislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schweißwasserbeständigkeit.

Auch die EP-0 502 934 beschreibt eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch zur Erhöhung der Gasungsstabilität

von wässrigen Metallicbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem Aminoplastharz (Melaminharz) in wässriger Phase.

Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, dass die Haftung zwischen der Basislacksschicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgetragenen Klarlacksschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat) mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.

Diese Mikrogele haben den Nachteil, dass die rheologischen Eigenschaften dieser Lacke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen. Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.

So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wässrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von  $1.000 \text{ s}^{-1}$  eine Viskosität von maximal  $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  hat und dabei so standfest ist, dass die notwendigen Schichtdicken von  $20 - 30 \text{ }\mu\text{m}$  (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons auch geringer oder höher) läuferfrei erreicht werden.

Des weiteren sind in der WO 00/63265 und der WO 00/63266 Mikrogele bekannt, die aus einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhältlich sind, wobei in einem ersten Schritt eine Polymerisation von ethylenisch monofunktionellen Verbindungen mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen in Gegenwart eines Polyesterpolyols, Polyurethans und/oder Polyacrylats durchgeführt wird. Als letzter Schritt wird das so erhaltene Produkt mit einem Vernetzer umgesetzt. Jedoch zeigt sich bei der Umsetzung von Trimellithsäure oder dessen Anhydrid mit dem Poly(meth)acrylat eine Gefahr des Gelierens.

Ein weiteres Problem bei der Verwendung dieser nachträglich vernetzten Mikrogele ist, dass wasserverdünnbare Basislacke, die diese Mikrogele enthalten, auf Substraten aus Kunststoff keine ausreichende Haftung zeigen, um ohne Zwischen- oder Haftgrundschicht direkt auf eine Kunststoffoberfläche, beispielsweise auf Stoßfängern von Automobilen, lackiert zu werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren Mikrogels, das in wasserverdünnbaren Basislacken, insbesondere für die Automobilin-

dustrie, eingesetzt werden kann, wobei der Wasserbasislack ein verbessertes Gesamteigenschaftsniveau gegenüber Wasserbasislacken des Standes der Technik zeigen soll. So sollen gemäß einer ersten Verbesserung im Sinne der vorliegenden Aufgabe die daraus erhältlichen Mehrschichtlackierungen die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwinden, insbesondere soll die farbgebende Schicht eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten aufweisen und das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung soll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller (insbesondere in Hinblick auf Appearance und Steinschlagbeständigkeit) genügen.

Gemäß einer zweiten Verbesserung des Gesamteigenschaftsniveaus im Sinne der vorliegenden Aufgabe soll die farbgebende Schicht eine ausreichende Unanfälligkeit gegenüber Wolkenbildung aufweisen und das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung soll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller (insbesondere in Hinblick auf Appearance und Steinschlagbeständigkeit) genügen.

Darüber hinaus soll dieses Mikrogel insbesondere mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen und Polyacrylaten gut kompatibel sein und besonders hochwertige Beschichtungen ergeben.

Die erste Verbesserung im Sinne der Aufgabe wird erfindungsgemäß erreicht durch ein emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch

- a) Herstellung eines Polyacrylats (A) in Gegenwart mindestens einer Phosphonsäuregruppe aufweisenden Verbindung (B), wobei das Polyacrylat (A) mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist;
- b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);
- c) anschließende Emulsionspolymerisation der aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung mit mindestens einer Monomerverbindung (D), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist aber nicht vernetzt. Eine Vernetzung der äußeren Schale erfolgt bei Verwendung von einer Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung erst unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen.

Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung (D) mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

Darüber hinaus zeigt eine diese emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung eine so ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverklarlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

5 Wenn als Monomer (D) eine Verbindung ohne Hydroxylgruppe ausgewählt wird, dann ist das auf diese Weise erhältliche Mikrogel im Kern auch vernetzt, die Schale ist aber unvernetzt und auch nicht im Lack vernetzbar.

10 Die Verwendung einer Monomerverbindung (D) ohne Hydroxylgruppen verstärkt überraschenderweise diese positive Haftungseigenschaft nochmals.

Entsprechend dieser Ausführungsform ist sichergestellt, dass das Emulsionspolymerisat an der Vernetzung während der Filmbildung nicht teilnehmen kann. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Haftung auf Kunststoffsubstraten erzielt. Ebenso wird eine ausgezeichnete Haftung in Verbindung mit Pulverklarlacken erzielt.

15 Durch die Gegenwart der Phosphonsäuregruppe während des Reaktionsschritts a) ist gewährleistet, dass in wässriger Phase die aus Schritt a) erhältliche Mischung mit dem Aminoplastharz (C) im Schritt b) zu einer Mikrogeldispersion reagiert, d.h. dass vernetzte Teilchen gebildet werden, ohne dass die Stabilität der Dispersion beeinträchtigt wird. So wird wirksam eine Koagulation der Dispersion vermieden.

20 Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik wird bei allen erfindungsgemäßen Ausführungsformen keine Trimellithsäure oder deren Anhydrid verwendet. Diese Verbindungen haben den entscheidenden Nachteil, dass sie die Gefahr des Gelierens bei der Umsetzung mit einem Poly(meth)acrylat erheblich erhöhen.

25 Die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Mikrogel ist unabhängig von einem für wasser- verdünnbare Beschichtungszusammensetzungen üblichem pH-Wert der Reaktionsmischung möglich. Somit ist unabhängig vom Neutralisationsgrad eine Vernetzung gewährleistet: Selbst bei 100 %-igem Neutralisationsgrad findet eine Vernetzung statt, sogar mit einem bei niedrigen Einbrenntemperaturen (d.h. von weniger als 100 °C) reaktionsträgen Melaminharz, wie z.B. Hexamethoxymethylmelamin.

30 Demgegenüber hat der Neutralisationsgrad bei der Herstellung von Mikrogeldispersionen des Standes der Technik einen erheblichen Einfluß auf die Vernetzungsreaktion: Mit steigendem Neutralisationsgrad wird die Vernetzung verringert, wenn nicht sogar verhindert.

35 Durch die besondere Herstellungsweise des erfindungsgemäßen Mikrogels ist es darüber hinaus möglich, die bei der Herstellung des Polyacrylats (A) bzw. (E) benötigten Lösemitte so auszuwählen, dass diese bei der applikationsfertigen Beschichtungszusammensetzung verbleiben können. Das aufwendige Entfernen der für die Polymerisation benötig-



ten Lösemittel entfällt folglich. Besonders bevorzugt als Lösemittel in diesem Zusammenhang ist Butylglykol.

Den Grad der Vernetzung der Mikrogele erkennt man am Gehalt der unlöslichen Anteile. Die unlöslichen Anteile werden mittels der sogenannten „THF-Methode“ bestimmt. Hierzu werden in ein Zentrifugenröhrchen ca. 1 g der Mikrogeldispersion eingewogen, mit 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und ca. 1 Minute lang in einem Ultraschallbad homogenisiert. Dann wird mittels einer Zentrifuge mit Festwinkel-Rotor 15 Minuten lang bei 13.500 U/min zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand vorsichtig abdekantiert und das Röhrchen in einem Laborofen 6 h lang bei 105 °C getrocknet. Nach Abkühlen des Röhrchens wird der Rückstand zurückgewogen. Die unlöslichen Anteile werden gemäß folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ unlösliche Anteile} = \frac{\text{Rückstand} * 10000}{\text{Einwaage} * \% \text{ Festkörpergehalt der Mikrogeldispersion}}$$

Unter dem Begriff "größtenteils vernetzt" werden solche Mikrogele verstanden, die bezogen auf den vernetzten Teil einen Anteil an unvernetzten Polymeren von nicht mehr als 50 Gew.-% aufweisen.

Im Hinblick auf das erfindungsgemäße Core/Shell-Mikrogel bedeutet dies, dass der vernetzte Kern dann als „größtenteils vernetzt“ bezeichnet wird, wenn er nicht mehr als 50 Gew.-% unvernetzte Bestandteile enthält.

Das erfindungsgemäße emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogel liegt in wässriger Dispersion vor, verleiht Beschichtungszusammensetzungen, die diese Mikrogeldispersionen enthalten, eine erhöhte Strukturviskosität, so dass eine ausreichende Standsicherheit bei der Applikation gewährleistet ist, wobei die resultierenden Beschichtungszusammensetzungen sowohl chemisch als auch physikalisch härtbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet die Eigenschaft "wässrig", dass die erfindungsgemäßen Dispersionen keine oder nur untergeordnete Mengen an organischen Lösemitteln enthalten. Untergeordnete Mengen sind solche Mengen, die die wässrige Natur der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht zerstören.

Die Eigenschaft "strukturviskos" bedeutet, dass Beschichtungszusammensetzungen, die diese emulgatorfreie Mikrogeldispersionen enthalten, eine bei höheren Schubspannungen oder höherem Geschwindigkeitsgefälle kleiner ist als bei niedrigen Werten (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 546, "Strukturviskosität").

Diese Strukturviskosität ist zeitunabhängig. Diese Zeitunabhängigkeit bedeutet, dass der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit sowohl bei zunehmender Schergeschwindigkeit als auch bei abnehmender Schergeschwindigkeit identisch ist.

Dieses strukturviskose Verhalten trägt einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung:

Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen einer Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäßen Mikrogele enthält, in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die Beschichtungszusammensetzung einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, dass die bereits auf der Substratoberfläche befindliche Beschichtungszusammensetzung eine verringerte Neigung zum Abfließen an senkrechten Flächen zeigt ("Läuferbildung"). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, dass ein Absetzen von gegebenenfalls vorhandenen festen Bestandteilen wie Pigmenten größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten festen Bestandteilen gewährleistet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemitte labgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle filmbildende Komponenten oder der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Hitze oder durch Einwirkung aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Im Gegensatz dazu bedeutet der Begriff "chemische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch chemische Reaktion (s. „Härtung von Kunststoffen“ in Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., 1983, S. 1602 f.).

Üblicherweise wird die chemische Härtung durch Luftsauerstoff oder durch Vernetzungsmittel erreicht.

Die zweite Verbesserung im Sinne der Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch ein emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch

a) Herstellung eines Polyacrylats (A) in Gegenwart mindestens einer eine Phosphonsäuregruppe aufweisenden Verbindung (B), wobei das Polyacrylat (A) mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist;

b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);

wobei die aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung keiner anschließenden Emulsionspolymerisation unterzogen wird.

Das aus Schritt a) resultierende Polyacrylat (A) kann vor dem Schritt b) einer Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung (D) unterzogen werden, wobei Monomerverbindung (D) mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Eine diese emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung zeigt eine so ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverklarlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyacrylat (A) erhältlich durch Polymerisation

- eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
- eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
- eines Monomers (iii) ohne Hydroxylgruppe und ohne Carboxylgruppe mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.

Durch die Menge an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren kann hier die Vernetzungsdichte eingestellt werden. Bei einer geringen Menge hydroxylgruppenhaltiger Monomere in Abhängigkeit des Molekulargewichts des Polymeren liegen die Vernetzungspunkte weiter auseinander. Erhöht man die Menge hydroxylgruppenhaltiger Monomere, so sind die Vernetzungspunkte dichter angeordnet.

Hierdurch wird sowohl die Orientierung der Effektpigmente, die Standsicherheit, als auch die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung positiv beeinflusst.

Durch eine ausreichende Menge des Monomers ii) wird die Stabilität der Mikrogeldispersion in Wasser positiv beeinflusst. Allerdings sollte die Menge an ii) nicht zu hoch ausgewählt sein, da sich ansonsten die Schweißwasserbeständigkeit verschlechtert.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung (B) ein Addukt aus Alkyl-Phosphonsäure mit einer epoxidgruppenhaltigen Verbindung.

Als Beispiel für eine Alkylphosphonsäure ist Oktylphosphonsäure zu nennen. Als Beispiel für epoxidgruppenhaltige Verbindungen sind Addukte von Glycidylestern einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül mit Phosphonsäure zu nennen. Ein besonders bevorzugter Glycidylester wird unter der Handelsbezeichnung Cardura® E10 von der Fa. Resolution vertrieben.

Die Wahl dieser Ausgangsverbindungen gewährleistet in besonders effektiver Weise die pH-Wert Unabhängigkeit während der Vernetzung.

Die erste Verbesserung im Sinne der Aufgabe der vorliegenden Erfindungen wird ebenfalls gelöst durch ein emulgatorfreies, in wäßriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch

a) Herstellung eines Polyacrylats (E) durch Copolymerisation

- eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
- eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
- eines Monomers (iv) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Phosphonsäuregruppe;

b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);

c) anschließende Emulsionspolymerisation der aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung mit mindestens einer Monomerverbindung (D), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Auch entsprechend dieser Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogel in wässriger Dispersion vor, verleiht Beschichtungszusammensetzungen, die diese Mikrogeldispersionen enthalten, eine erhöhte Strukturviskosität, so dass eine ausreichende Standsicherheit bei der Applikation gewährleistet ist.

Der besondere Vorteil aller erfindungsgemäßen emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogelen gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen ist, dass ihr Zusatz zu wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eine deutliche und positive Verbesserung spezieller Eigenschaften bewirkt.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersion erhältli-

chen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen gegenüber denen des Standes der Technik verbessert sind. So zeigt beispielsweise ein in der Automobilindustrie verwendbarer wasserverdünnbarer Basislack bereits bei Zusatz von 20 % an erfindungsgemäßer, emulgatorfreien Mikrogeldispersion – bezogen auf den Festkörperanteil der Beschichtungszusammensetzung – eine Viskosität von höchstens 100 mPa·s bei einer Schergeschwindigkeit von  $1.000\text{ s}^{-1}$  erhalten werden, wobei die Trockenfilmdicke der ausgehärteten Basislacksschicht 22 µm beträgt, ohne dass Läufer zu beobachten sind.

Das erfindungsgemäße emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogel eignet sich in besonderem Maße bei der Herstellung und Formulierung wasserverdünnbarer Basislacke, insbesondere für solche, die in der Automobilindustrie eingesetzt werden.

Darüber hinaus verleiht die erfindungsgemäße, emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogeldispersion der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten.

Diese Eigenschaft ist besonders hervorzuheben, da dieser Lack in unveränderter Formulierung sowohl für metallische, vorbehandelte Substrate (Automobilkarosserien) als auch für Anbauteile für Automobile aus Kunststoff (z.B. Stoßfänger) verwendet werden kann.

Hierdurch werden Farbtonabweichungen vermieden. Bisher war es für den Bereich industrieller Anwendungen oft erforderlich, ausgehend von wasserverdünnbaren Basislacken für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien, deren Haftung für Kunststoffsubstrate gezielt durch Zusatz von sogenannten „Haftvermittlern“ oder sogar durch zusätzliche Haftschichten zu erhöhen.

Die ausgezeichnete Haftung der das erfindungsgemäße Mikrogel enthaltenden Basislacke zeigt sich anhand des für die in der Automobilindustrie als Test für eine ausreichende Haftung etablierten „Dampfstrahltest“.

Des weiteren wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen, emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersion zu farbgebenden Beschichtungszusammensetzung das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung nicht negativ beeinflusst. So zeigt die fertige Mehrschichtlackierung ausgezeichnete Eigenschaften im Hinblick auf mechanische (Steinschlagbeständigkeit) und optische Kriterien (d.h. Orientierung der Effektpigmente).

Ferner ist bei den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersionen eine ausgezeichnete Verwendbarkeit zusammen mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten oder Mischungen aus Poly-

urethanen und Polyacrylaten festzustellen. Dies gute Verwendbarkeit zeigt sich insbesondere an den guten Haftungseigenschaften des resultierenden Lackfilms auf Kunststoffsubstraten. Beschichtungszusammensetzung aus einer Kombination von Bindemittelsystem auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten und den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen ergeben sehr hochwertige Beschichtungen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindungen wird ebenfalls gelöst durch ein emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch

b) Herstellung eines Polyacrylats (E) durch Copolymerisation

- eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
- eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
- eines Monomers (iv) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Phosphonsäuregruppe;

b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);

wobei die aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung keiner anschließenden Emulsionspolymerisation unterzogen wird.

Das aus Schritt a) resultierende Polyacrylat (A) kann vor dem Schritt b) einer Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung (D) unterzogen werden, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Auch entsprechend dieser Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogel in wässriger Dispersion vor und verleiht Beschichtungszusammensetzungen, die diese Mikrogeldispersionen enthalten, eine erhöhte Strukturviskosität, so dass eine ausreichende Standsicherheit bei der Applikation gewährleistet ist.

Der besondere Vorteil aller erfindungsgemäßen emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogelen gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen ist, dass ihr Zusatz zu wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eine deutliche und positive Verbesserung spezieller Eigenschaften bewirkt.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersion erhältlichen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen gegenüber denen des Standes der Technik verbessert sind. So zeigt beispielsweise ein in der Automobilindustrie verwendbarer wasserverdünnbarer Basislack bereits bei Zusatz von 20 % an erfindungsgemäßer, emulgatorfreier Mikrogeldispersion – bezogen auf den Festkörperanteil der Beschichtungszusammensetzung – eine Viskosität von höchstens 100 mPa·s bei

einer Schergeschwindigkeit von  $1.000\text{ s}^{-1}$ , wobei die Trockenfilmdicke der ausgehärteten Basislacksschicht  $22\text{ }\mu\text{m}$  beträgt, ohne dass Läufer zu beobachten sind.

Das erfindungsgemäße emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogel eignet sich in besonderem Maße für die Herstellung und Formulierung wasserverdünnbarer Basislacke, insbesondere für solche, die in der Automobilindustrie eingesetzt werden.

Darüber hinaus verleiht die erfindungsgemäße, emulgatorfreie und phosphonsäuremodifizierte Mikrogeldispersion der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung eine ausgezeichnete Applikationssicherheit, insbesondere im Hinblick auf Unanfälligkeit der Wolkenbildung auf.

Des weiteren wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen, emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersion zu farbgebenden Beschichtungszusammensetzung das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung nicht negativ beeinflusst. So zeigt die fertige Mehrschichtlackierung ausgezeichnete Eigenschaften im Hinblick auf mechanische Einflüsse (Steinschlagbeständigkeit).

Ferner ist bei den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien und phosphonsäuremodifizierten Mikrogeldispersionen eine ausgezeichnete Verwendbarkeit zusammen mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten oder Mischungen aus Polyurethanen und Polyacrylaten festzustellen. Diese gute Verwendbarkeit zeigt sich insbesondere an den guten Haftungseigenschaften des resultierenden Lackfilms auf Kunststoffsubstraten. Beschichtungszusammensetzung aus einer Kombination von Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten und den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen ergeben sehr hochwertige Beschichtungen.

In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Copolymerisation in Gegenwart eines zusätzlichen Monomers (iii) ohne Hydroxylgruppe und ohne Carboxylgruppe durchgeführt, das mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweist.

Durch die Menge an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren kann hier die Vernetzungsdichte eingestellt werden. Bei einer geringen Menge hydroxylgruppenhaltiger Monomere in Abhängigkeit des Molekulargewichts des Polymeren liegen die Vernetzungspunkte weiter auseinander. Erhöht man die Menge hydroxylgruppenhaltiger Monomere, so sind die Vernetzungspunkte dichter angeordnet.

Hierdurch wird sowohl die Orientierung der Effektpigmente, die Standsicherheit, als auch die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung positiv beeinflusst.

Das Monomer (i) kann ausgewählt sein aus den Hydroxyalkylestern der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylestern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -onomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat.

Auch können Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B.  $\epsilon$ -Caprolacton, und den zuvor beschriebenen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern (beispielsweise unter der Bezeichnung Tone<sup>®</sup> M 100 der Fa. DOW Chemicals erhältlich) verwendet werden.

Bevorzugt ist das Monomer (i) ausgewählt aus der Gruppe von Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und auf Hydroxy(meth)acrylatbasis verestertes  $\epsilon$ -Caprolacton.

Das Monomer (ii) kann ausgewählt sein aus der Gruppe von Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

Bevorzugt ist das Monomer (ii) ausgewählt aus der Gruppe von Acrylsäure und Methacrylsäure.

In bezug auf das Monomer (iii) kann es sich handeln um

- vinylaromatische Verbindungen, wie z.B. Vinyltoluole,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-ter.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol, insbesondere bevorzugt Styrol;
- Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat,  $\alpha$ -Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat; Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat;
- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin, N-Methyliminoethylacrylat oder tert.-Butylaminoethylmethacrylat;
- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;



- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;
- Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamate oder -allophanate; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3 479 328, US 3 674 838, US 4 126 747, US 4 279 833 oder US 4 340 497 beschrieben;
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether;
- Ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindungen, vorzugsweise Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureester polyfunktioneller Alkohole, insbesondere Allyl(meth)acrylate, Hexandioldi(meth)acrylate, Ethylenglykoldi(meth)acrylate, Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Butandioldi(meth)acrylate oder Trimethylolpropantri(meth)acrylate.

Bevorzugt ist das Monomer (iii) ausgewählt aus der Gruppe der hydroxylgruppenfreien Acryl(meth)acrylsäureestern und Styrol.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Monomer (iv) um Vinylphosphonsäure.

Beispiele für Aminoplastharze sind beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, "Aminoharze", dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff, den Patentschriften US 4 710 542 A oder EP 0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Bevorzugt ist das Aminoplastharz ein Melaminharz, wie es beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Cymel® 327 von der Fa. Cytec vertrieben wird.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die in der Emulsionspolymerisation in Schritt c) verwendete Monomer-Verbindung (D) mindestens eine Hydroxylgruppe auf.

Ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist aber nicht vernetzt. Eine Vernetzung der äußeren Schale erfolgt bei Verwendung von einer Monomer-

verbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung erst unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen.

Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

Entsprechend dieser Ausführungsform nimmt die polymerisierte Monomermischung nicht an der Vernetzung zum Mikrogel teil.

Darüber hinaus zeigt eine diese emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung eine ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverklarlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

Bei den zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymeren bzw. Mikrogele wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform die Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer zusätzlichen Monomerverbindung (D) durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung und keine Hydroxylgruppen enthält.

Auch ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogeles ist ebenfalls nicht vernetzt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymer kann unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen keine Vernetzung der äußeren Schale erfolgen.

Entsprechend dieser Ausführungsform ist sichergestellt, dass das Emulsionspolymerisat an der Vernetzung während der Filmbildung nicht teilnehmen kann. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Haftung auf Kunststoffsubstrate oder unter Pulverklarlacken erzielt.

Entsprechend einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Mikrogel eine Säurezahl zwischen 10 und 45 mg KOH/g, insbesondere zwischen 10 und 30 mg KOH/g, auf.

Hierdurch ist eine ausreichende Stabilität der Dispersion in Wasser gewährleistet.

Diese Polymerisation weist methodisch gesehen keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethyl-

hexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

Eine Möglichkeit ist die Polymerisationsinitiiierung durch ein Redoxsystem. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt die Tatsache aus, dass Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehydanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfonat). Sehr gut geeignet ist auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, dass die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

In den Lösungen oder den wässrigen Emulsionen werden dann die entsprechenden Monomeren mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 30 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 95 °C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 35 bis 90 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Emulsionspolymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden.

Gleiches gilt für die Lösungspolymerisation, wenn höhersiedende organische Lösemittel und/oder Überdruck angewandt wird.

Es ist bevorzugt, dass mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, dass vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, dass es aber auch möglich ist, dass ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Pfropfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreak-

toren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 10 71 241 B1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

5 Die zuvor beschriebene emulgatorfreie Mikrogeldispersion eignet sich erfindungsgemäß besonders zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.

10 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung der emulgatorfreien Mikrogeldispersion in der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung, d.h. in einem Basislack.

Die besten Ergebnisse in bezug auf rheologische, mechanische und optische Eigenschaften werden erzielt, wenn der Anteil an Mikrogel, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht, zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

15 Auch ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen neben den üblichen Schichtsilikaten in wasserverdünnbaren Basislacken eingesetzt werden können. In diesem Fall zeigen die daraus resultierenden Lackfilme nicht die unzureichende Schwitzwasserbeständigkeit, verglichen mit Basislacken ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion.

Für die erfindungsgemäße Verwendung kann die Mehrschichtlackierung aus drei voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 25
- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
  - 2) einer zweiten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthält; und
  - 3) einer dritten Schicht aus einem Klarlack.

30 Bei dieser Mehrschichtlackierung aus insbesondere nur drei voneinander unterschiedlichen Schichten ist hervorzuheben, dass die resultierende Mehrschichtlackierung auch eine ausreichende Steinschlagbeständigkeit aufweist, die auf die besonderen Eigenschaften des das emulgatorfreie Mikrogel der vorliegenden Erfindung enthaltende wasserverdünnbaren Basislackes zurückzuführen ist.

Ebenso ist es möglich, dass die Mehrschichtlackierung aus vier voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
- 2) einer zweiten Schicht aus einer Grundierung oder einem Füller;
- 3) einer dritten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogel-
- 5 dispersion enthält; und
- 4) einer vierten Schicht aus einem Klarlack.

Ein Vorteil in diesem Vierschichtaufbau ist, dass die ausgehärtete farbgebende Schicht  
10 die Steinschlagschutzeigenschaften der Füllerschicht noch weiter positiv beeinflusst.

Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogels kann eine - bezogen auf herkömmliche Basislacke - wesentlich höhere Schichtdicke erreicht werden. Die Dicke der ausgehärteten, aus einer die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogel-

15 dispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung hergestellten Schicht kann zwischen 15 und 55 µm liegen.

Bei den elektrophoretisch abzuscheidenden Überzugsmitteln handelt es sich um wässrige Beschichtungszusammensetzungen mit einem Festkörper von etwa 10 bis 20 Gew.-%, die üblicherweise Bindemittel, ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmente und weitere übliche Additive enthalten.

20

Beispiele für solche Elektrotauchlacke sind in DE 28 24 418 A1, DE 33 24 211 A1, EP 0 082 291, EP 0 178 531, EP 0 227 975, EP 0 234 395, EP 0 245 786, EP 0 261 385, EP 0 310 971, EP 0 333 327, EP 0 414 199, EP 0 456 270, EP 0 476 514 und US 3 922 253 beschrieben.

25

Die Klarlackschicht, die bei einer Mehrschichtlackierung für Automobile über der farbgebenden Basislackschicht angeordnet ist, kann erhalten werden durch Aufbringen und Einbrennen einer üblichen, lösemittelhaltigen oder wässrigen Klarlackzusammensetzung, die als Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung vorliegt und ein oder mehrere Basisharze als filmbildende Bindemittel enthält. Sofern die Bindemittel nicht selbstvernetzend sind, kann die Klarlackzusammensetzung gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder Poly(meth)acrylatharze verwendet werden.

30

35

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können diese Klarlacke lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel und Lichtschutzmittel enthalten.

Beispiele für lösemittelhaltige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 38 26 693 A1, DE 40 17 075 A1, DE 41 24 167 A1, DE 41 33 704 A1, DE 42 04 518 A1, DE 42 04 611 A1, EP 0 257 513, EP 0 408 858, EP 0 523 267 und EP 0 557 822 beschrieben.

5 Beispiele für wässrige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 39 10 829 A1, DE 40 09 931 A1, DE 40 09 932 A1, DE 41 01 696 A1, DE 41 32 430 A1, DE 41 34 290 A1, DE 42 03 510 A1, EP 0 365 098, EP 0 365 775, EP 0 469 079 und EP 0 546 640, insbesondere in der DE 44 19 216 A1 und DE 44 42 518 A1, beschrieben.

10 Auch kann die Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry hergestellt werden.

In bezug auf den Pulverklarlack oder die Pulverklarlackslurry wird auf die DE 42 22 194 A1, DE 42 27 580 A1, EP 0 509 392, EP 0 509 393, EP 0 522 648, EP 0 544 206, EP 0 555 705, EP 0 652 265, EP 0 666 779, sowie auf die EP 0 714 958, verwiesen.

Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemäße Mikrogeldispersion in eine nicht-wässrige Phase zu überführen und in lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

20 Um zu Mikrogelen in nicht-wässriger Phase zu gelangen, muss den erfindungsgemäßen, in wässriger Phase vorliegenden Mikrogelen das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrier-trocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

25 Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer bevorzugten Variante wird das in wässriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wässrige, emulgatorfreie Mikrogeldis-  
30 persion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

35 Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen

Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so dass nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Mikrogeldispersion eingesetzt werden.

5 Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, dass das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser organischer Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

10 Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

20 In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, dass die wässrige emulgatorfreie Mikrogeldispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken der Mikrogele an der Wand des Reaktors.

25 Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

30 Das auf diese Weise erhältliche Mikrogel kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

35 Dieses in organischer Phase vorliegende Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch

Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

Die Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen

5 sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Eine weitere Besonderheit dieses Mikrogels liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Mikrogele zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreibemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleich-

10 zeitig niedriger Viskosität aufweisen.

## BEISPIELE:

### Herstellung der Ausgangsprodukte

#### Acrylatdispersion 1:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 305 g Butylglykol eingewogen und auf 120°C aufgeheizt. Bei 120°C wird aus dem Zulaufgefäß eine

20 Mischung aus 40 g Styrol, 53,3 g Butylmethacrylat, 462,3 g Laurylacrylat, 152,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 6,5 g Vinylphosphonsäure, 41,6 g Acrylsäure und 15,1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 2 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus

25 7,2 g Butylglykol und 1,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufs wird 1,5 Stunden nachpolymerisiert.

Danach wird eine Mischung aus 14,3 g Dimethylethanolamin und 970 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 36 % (30 Minuten bei 180°C).

#### Acrylatdispersion 2:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 300 g Butylglykol eingewogen und auf 120°C aufgeheizt. Bei 120°C wird aus dem Zulaufgefäß eine

Mischung aus 146,4 g 2-Ethylhexylacrylat, 120 g Styrol, 160 g Butylmethacrylat, 255,2 g Polypropylenglykolmonomethacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von 350, 105 g

35 4-Hydroxybutylacrylat, 7,2 g Vinylphosphonsäure, 46,2 g Acrylsäure und 23,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung



aus 7,2 g Butylglykol und 1,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufs wird 1,5 Stunden nachpolymerisiert.

Danach wird eine Mischung aus 18,7 g Dimethylethanolamin und 850 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 41 % (30 Minuten bei 180°C).

#### **Acrylatdispersion 3:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 300 g Butylglykol eingewogen und auf 100°C aufgeheizt. Bei 100°C wird aus dem Zulaufgefäß eine Mischung aus 576,6 g 2-Ethylhexylacrylat, 210 g 4-Hydroxybutylacrylat, 7,2 g Vinylphosphonsäure und 46,2 g Acrylsäure und innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zudosiert. Aus einem zweiten Zulaufgefäß wird eine Mischung aus 25,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 48 g Butylglykol innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. Beide Zläufe werden gleichzeitig gestartet. Nach Beendigung des zweiten Zulaufes wird 2 Stunden nachpolymerisiert.

Danach werden 18,1 g Dimethylethanolamin und 800 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 41 % (30 Minuten bei 180°C).

#### **Acrylatdispersion 4:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 305 g Butylglykol eingewogen und auf 100°C aufgeheizt. Bei 100°C werden aus einem Zulaufgefäß 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus 257,8 g Butylacrylat, 54 g Styrol, 72 g Butylmethacrylat, 229,7 g Polypropylenglykolmonomethacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von 350, 94 g 4-Hydroxybutylacrylat, 6,5 g Vinylphosphonsäure, 41,6 g Acrylsäure und 15,1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben. Nach 20 Minuten werden die restlichen 90 Gewichtsprozent der Mischung innerhalb von 3 Stunden bei 100°C gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus 7,2 g Butylglykol und 0,8 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufs wird 2 Stunden nachpolymerisiert.

Danach wird eine Mischung aus 15,4 g Dimethylethanolamin und 1590 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 28 % (30 Minuten bei 180°C).

#### **Acrylatdispersion 5 (für Anwendungsbeispiel):**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 200 g Butylglykol eingewogen und auf 120°C aufgeheizt. Bei 120°C wird aus dem Zulaufgefäß eine Mischung aus 285 g Methylmethacrylat, 140 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g 2-Hydroxypropylmethacrylat, 15 g Methacrylsäure und 10 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus 10 g Butylglykol und 1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufs wird 1,5 Stunden nachpolymerisiert.

Danach werden 15,5 g Dimethylethanolamin und 1630 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 22% (30 Minuten bei 180°C).

#### **Polyurethandispersion 1:**

In einem 6 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 602,3 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1440 auf Basis einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 1,6-Hexandiol mit einer Säurezahl unter 3, 56 g Dimethylolpropionsäure, 306,2 g Tetramethylxylylendiisocyanat, 241 g Methylethylketon und 0,9 g Dibutylzinndilaurat eingewogen. Diese Mischung wird solange bei 80°C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 2,35 % beträgt. Anschließend werden 90,4 g Trimethylolpropan und 23 g Methylethylketon zugegeben und bei 80°C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,03 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 33,5 g Dimethylethanolamin und 1085 g vollentsalztem Wasser und anschließend 1598 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 28 % (60 Minuten bei 120°C).

#### **Polyurethandispersion 2 (für Anwendungsbeispiel):**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 249,4 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2100 auf Basis 1,6-Hexandiol und Isophthalsäure, 15,9 g Dimethylolpropionsäure, 86,9 Tetramethylxylylendiisocyanat, 0,2 g Dibutylzinndilaurat und 117,2 g Methylethylketon eingewogen und auf 85°C aufgeheizt. Diese Mischung wird solange bei 85°C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 1,95 % beträgt. Anschließend werden 76,8 g eines Di-Trimethylolpropanmonolaurinsäureesters zugegeben und bei 85°C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,02 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 10,7 g Dimethylethanolamin und 1080 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 29 % (60 Minuten bei 120°C).

**Polyesterdispersion 1 (für Anwendungsbeispiel):**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 332,8 g Neopentylglykol, 283,2 g 1,6 Hexandiol, 696 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 184,2 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheitzt, dass die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt. Bei 150°C werden 307,2 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufgeheitzt, dass die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 180°C. Bei einer Säurezahl von 30 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 1870 und einer Hydroxylzahl von 83.

Bei einer Temperatur unterhalb 100°C werden eine Mischung aus 42,7 g Dimethylethanolamin und 1380 g vollentsalztem Wasser zudosiert und nachfolgend 1910 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 % (60 Minuten bei 120°C).

**Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen****Mikrogeldispersion 1:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 834,7 g der Acrylatdispersion 1, eingewogen und unter Rühren nacheinander 139,9 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 1 g Dimethylethanolamin und 580 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 95°C erhitzt und 7 Stunden bei 95°C kondensiert. Danach wird abgekühlt und 14 g Dimethylethanolamin dem Ansatz zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 24 % (30 Minuten bei 180°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

**Mikrogeldispersion 2:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 830,7 g der Acrylatdispersion 2, eingewogen und unter Rühren nacheinander 162,3 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 800 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 94°C erhitzt und 10 Stunden bei 94°C kondensiert. Danach wird abgekühlt und 11,9 g Dimethylethanolamin dem Ansatz zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 24 % (30 Minuten bei 180°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

**Mikrogeldispersion 3:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 830,7 g der Acrylatdispersion 3, eingewogen und unter Rühren nacheinander 162,3 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 800 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Diese Mischung wird auf 94°C erhitzt und 10 Stunden bei 94°C gehalten. Danach werden 11,7 g Dimethylethanolamin dem Ansatz zugegeben. Anschließend werden eine Mischung aus 15,9 g Styrol, 23,7 g Butylmethacrylat, 14,5 g 4-Hydroxybutylacrylat und 1,9 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat bei 90°C zugegeben. Nach einer Stunde bei 90°C wird eine Mischung aus 0,4 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 2 g Butylglykol zugegeben, auf 95°C aufgeheizt und 2 Stunden bei 95°C nachpolymerisiert. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 330 g vollentsalztem Wasser erhält man eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 22% (30 Minuten bei 180°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

**Mikrogeldispersion 4:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 847,9 g der Acrylatdispersion 4, eingewogen und unter Rühren nacheinander 115 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 400 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Diese Mischung wird auf 97°C erhitzt und 9 Stunden bei 97°C gehalten. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 7,7 g Dimethylethanolamin erhält man eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 22% (30 Minuten bei 180°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

**Mikrogeldispersion 5:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 194 g vollentsalztes Wasser und 200 g der Microgeldispersion 4 eingewogen und unter Rühren auf 82°C aufgeheizt. Bei 82°C wird eine Mischung aus 30 g Methylmethacrylat, 46,4 g Laurylacrylat, 2,4 g Acrylamid, 1,6 g 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), 350 g Microgeldispersion 4 und 55 g vollentsalztes Wasser zugegeben und 3 Stunden bei 82°C nachpolymerisiert. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 0,7 g Dimethylethanolamin erhält man eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 23% (30 Minuten bei 180°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

## Verwendung der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen

### Anwendungsbeispiel 1:

Zur Herstellung eines Metallic-Wasserbasislackes werden 107,1 g der Polyurethandispersion 1 und 312,5 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 1, eine Mischung aus 50 g Polyesterdispersion 1, 0,4 g Dimethylethanolamin und 35 g vollentsalztem Wasser, 16,6 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 42,9 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 56,2 g Butylglykol und 31,6 g n-Butanol und einer Mischung aus 20,2 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 46 g vollentsalztem Wasser zu einem Lack verarbeitet. Mit Dimethylethanolamin wird der pH-Wert auf 8,00 bis 8,30 und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 100 mPas eingestellt (gemessen bei 1000 s<sup>-1</sup>).

### Anwendungsbeispiel 2:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 312,5 g Mikrogeldispersion 1 ausgetauscht durch 312,5 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 2.

### Visuelle Prüfung:

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungsbeispielen 1 und 2 hergestellten wässrigen Basislacke werden durch Spritzapplikation jeweils auf einem Stahlblech mit einer Größe von 70 x 70 cm in einer klimatisierten Spritzkabine so aufgebracht, daß eine Trockenschichtdicke von 15 - 18 µm erhalten wird. Nach 5 Minuten Abluftzeit werden die Bleche jeweils mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack mit einer Trockenschichtdicke von 40 - 45 µm versehen und die Schichten anschließend 30 Minuten bei 140°C eingebrannt.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen werden Lackierungen erhalten, die sich durch sehr gute Aluminiumorientierung, sehr viel geringerer Neigung zur Wolkenbildung sowie durch einen ausgezeichneten Decklackstand auszeichnen.

### Anwendungsbeispiel 3:

Zur Herstellung eines Metallic-Wasserbasislackes werden 93,1 g der Polyurethandispersion 2, 245,5 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 3, 165,5 g Acrylatdispersion 5, 19,4 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 42,9 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 56,2 g Butylglykol und 31,6 g n-Butanol und einer Mischung aus 19,8 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 50 g vollentsalztem Wasser zu einem Lack verarbeitet. Mit Dimethylethanolamin wird der pH-Wert auf 8,00 bis 8,30 und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 100 mPas eingestellt (gemessen bei 1000 s<sup>-1</sup>).

**Anwendungsbeispiel 4:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 3. Jedoch werden die 245,5 g Mikrogeldispersion 3 ausgetauscht durch 234,8 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 5.

**5 Vergleichsbeispiel 1:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 3. Jedoch werden die 245,5 g Mikrogeldispersion 3 ausgetauscht durch 216 g einer Microgeldispersion, hergestellt aus dem Beispiel 9 aus der DE 39 40 316.

10

**Prüfung des Dampfstrahltestes:**

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungsbeispielen 3 und 4 und des Vergleichsbeispiels 1 hergestellten wässrigen Basislacke werden durch Spritzapplikation jeweils auf einem 5 x 10 cm beschichteten Polycarbonatsubstrat in einer klimatisierten Spritzkabine so aufgebracht, dass eine Trockenschichtdicke von 15 - 18 µm erhalten wird. Nach einer Zwischentrocknung von 10 Minuten bei 80°C werden die so lackierten Substrate jeweils mit einem in der Automobilindustrie handelsüblichen 2K-Klarlack für Kunststofflackierung mit einer Trockenschichtdicke von 40 - 45 µm versehen und die Schichten anschließend 45 Minuten bei 80°C eingebrannt.

20 Auf diesen beschichteten Prüfkörpern wird jeweils ein Andreaskreuz mit einer Schnittlänge von 10 cm mit einem Ritzstichel nach Sikkens, Erichsen-Typ 463, Klinge 1mm mit einem Schnittwinkel von ca. 30° eingeritzt.

Der jeweilige Prüfkörper und die Dampfstrahlkanne werden so fixiert, dass das Strahlzentrum sich über dem Andreaskreuz befindet, der Dampfstrahl parallel auf einem Ritz ist und die Entfernung von der Dampfstrahlkanne zu dem Probenkörper 10 cm beträgt und der Auftreffwinkel 90° beträgt.

25 Mit 60°C heißem Wasser wird 60 sec lang der Prüfkörper mit einem trapezförmigen Strahlbild bei einem Volumenstrom von 11 - 11,5 l/min bestrahlt.

Die Auswertung erfolgt über eine visuelle Begutachtung:

30 Keine Abplatzungen oder bis max. 1 mm Unterwanderung ist i.O.

Eine Unterwanderung von >1 mm bis zu großflächigen Abplatzungen ist n.i.O.

Die einzelnen Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle I

Lackbeispiele	Haftung	Abplatzungen nach Dampfstrahltest
Beispiel 1	Gt 0	1 mm
Beispiel 2	Gt 0	0 mm
Beispiel 3	Gt 0	0 mm
Beispiel 4	Gt 0	0 mm
Vergleichsbeispiel 1	Gt 3	9 mm

- 5 Die Tabelle I zeigt deutlich, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen Lackierungen erhalten werden, die sich durch eine gute Haftung auf Polycarbonat auszeichnen. Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele eine sehr gute Aluminiumorientierung und Standsicherheit sowie einen ausgezeichneten Decklackstand.

## Patentansprüche

- 1) Emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch
  - a) Herstellung eines Polyacrylats (A) in Gegenwart mindestens einer Phosphonsäuregruppe aufweisenden Verbindung (B), wobei das Polyacrylat (A) mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist;
  - b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);
  - c) anschließende Emulsionspolymerisation der aus Schritt b) stammenden Reaktionsmischung mit mindestens einer Monomerverbindung (D), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 2) Emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch
  - a) Herstellung eines Polyacrylats (A) in Gegenwart mindestens einer Phosphonsäuregruppe aufweisenden Verbindung (B), wobei das Polyacrylat (A) mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist;
  - b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);dadurch gekennzeichnet, dass die aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung keiner anschließenden Emulsionspolymerisation unterzogen wird.
- 3) Mikrogel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Schritt a) resultierende Polyacrylat (A) vor dem Schritt b) einer Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung (D) unterzogen wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 4) Mikrogel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacrylat (A) erhältlich ist durch Polymerisation
  - eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
  - eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
  - eines Monomers (iii) ohne Hydroxylgruppe und ohne Carboxylgruppe mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.



- 5) Mikrogel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (B) ein Addukt aus einer Alkyl-Phosphonsäure mit einer epoxidgruppenhaltigen Verbindung ist.
- 6) Emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch
- a) Herstellung eines Polyacrylats (E) durch Copolymerisation
    - eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
    - eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
    - eines Monomers (iv) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Phosphonsäuregruppe;
  - b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);
  - c) anschließende Emulsionspolymerisation der aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung mit mindestens einer Monomerverbindung (D), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 7) Emulgatorfreies, in wässriger Phase dispergiertes Mikrogel, erhältlich durch
- b) Herstellung eines Polyacrylats (E) durch Copolymerisation
    - eines Monomers (i) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Hydroxylgruppe;
    - eines Monomers (ii) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Carboxylgruppe; und
    - eines Monomers (iv) mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und mindestens einer Phosphonsäuregruppe;
  - b) Vernetzung in wässriger Phase der aus Schritt a) stammenden Reaktionsmischung mit einem Aminoplastharz (C);
- dadurch gekennzeichnet, dass die aus Schritt b) stammende Reaktionsmischung keiner anschließenden Emulsionspolymerisation unterzogen wird.
- 8) Mikrogel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Schritt a) resultierende Polyacrylat (E) vor dem Schritt b) einer Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung (D) unterzogen wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 9) Mikrogel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart eines zusätzlichen Monomers (iii) ohne

Hydroxylgruppe und ohne Carboxylgruppe durchgeführt wird, das mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweist.

- 10) Mikrogel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (i) ausgewählt ist aus der Gruppe von Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und auf Hydroxy(meth)acrylatbasis verestertes  $\epsilon$ -Caprolacton.
- 11) Mikrogel nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (ii) ausgewählt ist aus der Gruppe von Acrylsäure und Methacrylsäure.
- 12) Mikrogel nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (iii) ausgewählt ist aus der Gruppe der hydroxylgruppenfreien Acryl(meth)-acrylsäureestern und Styrol.
- 13) Mikrogel nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (iv) Vinylphosphonsäure ist.
- 14) Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz ein Melaminharz ist.
- 15) Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Monomerverbindung (D) mindestens eine Hydroxylgruppe aufweist.
- 16) Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer zusätzlichen Monomerverbindung (D) durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung und keine Hydroxylgruppen enthält.
- 17) Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Säurezahl zwischen 10 und 45 mg KOH/g aufweist.
- 18) Verwendung einer emulgatorfreien Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.
- 19) Verwendung nach Anspruch 18 zur Herstellung eines Basislacks.

- 20) Verwendung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Mikrogel, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht, zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/03419

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F275/00 C08F285/00 C08F265/04 C09D151/00 C08F220/18  
B01J13/00 C09D133/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09D C08L C09J B01J C08J G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96/24619 A (BOLLIG & KEMPER ; HILLE HANS DIETER (DE); NEIS STEPHAN (DE); MUELLER H) 15 August 1996 (1996-08-15) * Zusammenfassung ; Seite 2, Zeilen 15-34 *claims 1-18	1-20
Y	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 November 2001 (2001-11-21) * Ansprüche 15, 13, 14 ; Seite 3, Zeilen 1-23 ; Seite 6, Zeilen 23-31 ; Seite 7, Zeilen 20-28 * page 8, lines 12-25	1-20
Y	US 4 245 036 A (DE WINTER WALTER F ET AL) 13 January 1981 (1981-01-13) * Zusammenfassung * column 3, lines 8,23-28; claim 1	1-20
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2004

Date of mailing of the international search report

26/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/03419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/63265 A (HILLE HANS DIETER ; MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-38 ; Seite 4, Zeilen 1 - Seite 7, Zeilen 14 * page 9, line 1 - page 16, line 8	1-20
A	GB 1 493 744 A (SCM LTD) 30 November 1977 (1977-11-30) claims 9-11	1-20
A	GB 846 471 A (KODAK LTD) 31 August 1960 (1960-08-31) claims 1,5,13	1-20
A	WO 00/63266 A (HILLE HANS DIETER ; MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application abstract; claims 1-32	1-20
P,A	EP 1 295 922 A (KANSAI PAINT CO LTD) 26 March 2003 (2003-03-26) * Ansprüche 1,5 ; Seite 6, Zeilen 5-6 * abstract	1-20
A	EP 0 117 174 A (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 29 August 1984 (1984-08-29) abstract; claims 1-15	1-20
A	EP 1 203 786 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 8 May 2002 (2002-05-08) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-4 * page 3, line 1 - page 5, line 57	1-20
A	US 2 908 659 A (SHASHOUA VICTOR E) 13 October 1959 (1959-10-13) * Spalte 1, Zeilen 52-64 ; Spalte 15, Zeilen 68-73 * column 16, lines 13-18	1-20

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9624619	A	15-08-1996	DE 19504015 A1 08-08-1996
		AT 170878 T 15-09-1998	
		AU 707121 B2 01-07-1999	
		AU 4430396 A 27-08-1996	
		BR 9607103 A 04-11-1997	
		WO 9624619 A1 15-08-1996	
		DE 59600541 D1 15-10-1998	
		EP 0808333 A1 26-11-1997	
		ES 2124078 T3 16-01-1999	
		IN 187057 A1 12-01-2002	
		US 5977258 A 02-11-1999	
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A 22-11-2001
		BR 0102629 A 02-01-2002	
		CA 2339074 A1 18-11-2001	
		CN 1324900 A 05-12-2001	
		EP 1156089 A1 21-11-2001	
		JP 2002020681 A 23-01-2002	
		US 2002198304 A1 26-12-2002	
US 4245036	A	13-01-1981	DE 2963429 D1 16-09-1982
		EP 0010335 A1 30-04-1980	
		JP 1658818 C 21-04-1992	
		JP 3020739 B 20-03-1991	
		JP 55056146 A 24-04-1980	
WO 0063265	A	26-10-2000	DE 19918133 A1 16-11-2000
		DE 19918137 A1 26-10-2000	
		DE 19918136 A1 26-10-2000	
		AT 229043 T 15-12-2002	
		AU 5388500 A 02-11-2000	
		BR 0010692 A 03-12-2002	
		CA 2370343 A1 26-10-2000	
		CN 1355817 T 26-06-2002	
		WO 0063265 A2 26-10-2000	
		DE 50000884 D1 16-01-2003	
		EP 1185568 A2 13-03-2002	
		ES 2188552 T3 01-07-2003	
		JP 2002542350 T 10-12-2002	
		PL 351110 A1 24-03-2003	
		PT 1185568 T 30-04-2003	
GB 1493744	A	30-11-1977	US 3994848 A 30-11-1976
		US 3994849 A 30-11-1976	
		AU 498852 B2 29-03-1979	
		AU 8771575 A 23-06-1977	
		BR 7508459 A 24-08-1976	
		CA 1063746 A1 02-10-1979	
		CA 1082389 A2 22-07-1980	
		DE 2558085 A1 08-07-1976	
		DK 582075 A 21-06-1976	
		ES 443690 A1 01-10-1977	
		FI 753589 A 21-06-1976	
		FR 2295099 A1 16-07-1976	
		IT 1052617 B 20-07-1981	
		JP 1302780 C 14-02-1986	
		JP 51088527 A 03-08-1976	
		JP 60027701 B 01-07-1985	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1493744	A		NO	754303 A	22-06-1976
			SE	408061 B	14-05-1979
			SE	7514239 A	21-06-1976
			US	4148776 A	10-04-1979
			US	4078116 A	07-03-1978
GB 846471	A	31-08-1960	NONE		
WO 0063266	A	26-10-2000	DE	19918132 A1	02-11-2000
			DE	19918135 A1	26-10-2000
			DE	19918134 A1	26-10-2000
			AT	255608 T	15-12-2003
			AU	5207500 A	02-11-2000
			BR	0009915 A	08-01-2002
			CA	2370350 A1	26-10-2000
			CN	1357015 T	03-07-2002
			WO	0063266 A2	26-10-2000
			DE	50004651 D1	15-01-2004
			EP	1173491 A2	23-01-2002
			JP	2002542351 T	10-12-2002
			PL	351144 A1	24-03-2003
			US	6538059 B1	25-03-2003
EP 1295922	A	26-03-2003	JP	2003055416 A	26-02-2003
			EP	1295922 A2	26-03-2003
			US	2003125488 A1	03-07-2003
EP 0117174	A	29-08-1984	FR	2539746 A1	27-07-1984
			CS	8400423 A2	11-06-1987
			EP	0117174 A1	29-08-1984
			JP	59138208 A	08-08-1984
EP 1203786	A	08-05-2002	DE	10054533 A1	08-05-2002
			CA	2360482 A1	03-05-2002
			EP	1203786 A1	08-05-2002
			JP	2002146111 A	22-05-2002
			US	2002082364 A1	27-06-2002
US 2908659	A	13-10-1959	FR	1110917 A	20-02-1956
			GB	781185 A	14-08-1957

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 03/03419

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F275/00 C08F285/00 C08F265/04 C09D151/00 C08F220/18  
B01J13/00 C09D133/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchterter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D C08L C09J B01J C08J G03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96/24619 A (BOLLIG & KEMPER ; HILLE HANS DIETER (DE); NEIS STEPHAN (DE); MUELLER H) 15. August 1996 (1996-08-15) * Zusammenfassung ; Seite 2, Zeilen 15-34 *Ansprüche 1-18	1-20
Y	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21. November 2001 (2001-11-21) * Ansprüche 15, 13, 14 ; Seite 3, Zeilen 1-23 ; Seite 6, Zeilen 23-31 ; Seite 7, Zeilen 20-28 * Seite 8, Zeilen 12-25	1-20
Y	US 4 245 036 A (DE WINTER WALTER F ET AL) 13. Januar 1981 (1981-01-13) * Zusammenfassung * Spalte 3, Zeilen 8,23-28; Anspruch 1	1-20
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/63265 A (HILLE HANS DIETER ; MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-38 ; Seite 4, Zeilen 1 - Seite 7, Zeilen 14 * Seite 9, Zeile 1 - Seite 16, Zeile 8	1-20
A	GB 1 493 744 A (SCM LTD) 30. November 1977 (1977-11-30) Ansprüche 9-11	1-20
A	GB 846 471 A (KODAK LTD) 31. August 1960 (1960-08-31) Ansprüche 1,5,13	1-20
A	WO 00/63266 A (HILLE HANS DIETER ; MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-32	1-20
P,A	EP 1 295 922 A (KANSAI PAINT CO LTD) 26. März 2003 (2003-03-26) * Ansprüche 1,5 ; Seite 6, Zeilen 5-6 * Zusammenfassung	1-20
A	EP 0 117 174 A (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 29. August 1984 (1984-08-29) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15	1-20
A	EP 1 203 786 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 8. Mai 2002 (2002-05-08) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-4 * Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 57	1-20
A	US 2 908 659 A (SHASHOUA VICTOR E) 13. Oktober 1959 (1959-10-13) * Spalte 1, Zeilen 52-64 ; Spalte 15, Zeilen 68-73 * Spalte 16, Zeilen 13-18	1-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/ISA/210 03/03419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9624619	A	15-08-1996	DE 19504015 A1 08-08-1996
		AT 170878 T	15-09-1998
		AU 707121 B2	01-07-1999
		AU 4430396 A	27-08-1996
		BR 9607103 A	04-11-1997
		WO 9624619 A1	15-08-1996
		DE 59600541 D1	15-10-1998
		EP 0808333 A1	26-11-1997
		ES 2124078 T3	16-01-1999
		IN 187057 A1	12-01-2002
		US 5977258 A	02-11-1999
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A 22-11-2001
		BR 0102629 A	02-01-2002
		CA 2339074 A1	18-11-2001
		CN 1324900 A	05-12-2001
		EP 1156089 A1	21-11-2001
		JP 2002020681 A	23-01-2002
		US 2002198304 A1	26-12-2002
US 4245036	A	13-01-1981	DE 2963429 D1 16-09-1982
		EP 0010335 A1	30-04-1980
		JP 1658818 C	21-04-1992
		JP 3020739 B	20-03-1991
		JP 55056146 A	24-04-1980
WO 0063265	A	26-10-2000	DE 19918133 A1 16-11-2000
		DE 19918137 A1	26-10-2000
		DE 19918136 A1	26-10-2000
		AT 229043 T	15-12-2002
		AU 5388500 A	02-11-2000
		BR 0010692 A	03-12-2002
		CA 2370343 A1	26-10-2000
		CN 1355817 T	26-06-2002
		WO 0063265 A2	26-10-2000
		DE 50000884 D1	16-01-2003
		EP 1185568 A2	13-03-2002
		ES 2188552 T3	01-07-2003
		JP 2002542350 T	10-12-2002
		PL 351110 A1	24-03-2003
		PT 1185568 T	30-04-2003
GB 1493744	A	30-11-1977	US 3994848 A 30-11-1976
		US 3994849 A	30-11-1976
		AU 498852 B2	29-03-1979
		AU 8771575 A	23-06-1977
		BR 7508459 A	24-08-1976
		CA 1063746 A1	02-10-1979
		CA 1082389 A2	22-07-1980
		DE 2558085 A1	08-07-1976
		DK 582075 A	21-06-1976
		ES 443690 A1	01-10-1977
		FI 753589 A	21-06-1976
		FR 2295099 A1	16-07-1976
		IT 1052617 B	20-07-1981
		JP 1302780 C	14-02-1986
		JP 51088527 A	03-08-1976
		JP 60027701 B	01-07-1985

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1493744	A	NO 754303 A	22-06-1976
		SE 408061 B	14-05-1979
		SE 7514239 A	21-06-1976
		US 4148776 A	10-04-1979
		US 4078116 A	07-03-1978
GB 846471	A	31-08-1960	KEINE
WO 0063266	A	26-10-2000	
		DE 19918132 A1	02-11-2000
		DE 19918135 A1	26-10-2000
		DE 19918134 A1	26-10-2000
		AT 255608 T	15-12-2003
		AU 5207500 A	02-11-2000
		BR 0009915 A	08-01-2002
		CA 2370350 A1	26-10-2000
		CN 1357015 T	03-07-2002
		WO 0063266 A2	26-10-2000
		DE 50004651 D1	15-01-2004
		EP 1173491 A2	23-01-2002
		JP 2002542351 T	10-12-2002
		PL 351144 A1	24-03-2003
		US 6538059 B1	25-03-2003
EP 1295922	A	26-03-2003	
		JP 2003055416 A	26-02-2003
		EP 1295922 A2	26-03-2003
		US 2003125488 A1	03-07-2003
EP 0117174	A	29-08-1984	
		FR 2539746 A1	27-07-1984
		CS 8400423 A2	11-06-1987
		EP 0117174 A1	29-08-1984
		JP 59138208 A	08-08-1984
EP 1203786	A	08-05-2002	
		DE 10054533 A1	08-05-2002
		CA 2360482 A1	03-05-2002
		EP 1203786 A1	08-05-2002
		JP 2002146111 A	22-05-2002
		US 2002082364 A1	27-06-2002
US 2908659	A	13-10-1959	
		FR 1110917 A	20-02-1956
		GB 781185 A	14-08-1957

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**